

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-065642

(43)Date of publication of application : 10.03.1995

(51)Int.Cl.

H01B 12/06
G30B 29/22

(21)Application number : 05-210777

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 25.08.1993

(72)Inventor : IIJIMA YASUHIRO

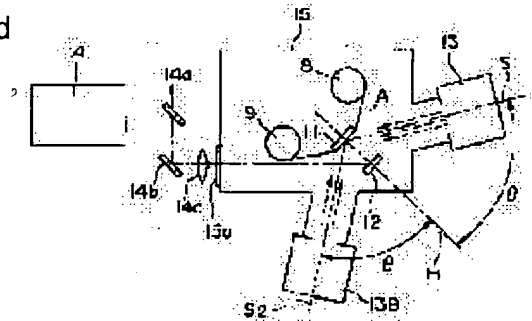
TANABE NOBUO

(54) MANUFACTURING METHOD AND DEVICE FOR POLYCRYSTALLINE THIN FILM AND
MANUFACTURE OF OXIDE SUPERCONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polycrystalline thin film with an excellent crystal orientation characteristic by depositing particles generated from a target while irradiating the target with ion beams with a specified incident angle and a specified distance in plural directions.

CONSTITUTION: A device for producing a polycrystalline thin film B made of the particles generated from a target by depositing the particles on a base material A is provided with a target 12 arranged in a face-to-face relation with a base material holder 11 supporting the material A, a generator 14 for giving energy to the target 12 for jetting the constituent particles of the target to the material A, and a plurality of ion guns 13A, 13B disposed at the angle of 90 or 180 degrees around the normal of a film formed face to irradiate the material A with ion beams with the incident angle of 50 to 60 degrees from the slant direction with respect to the normal of the film formed face of the material supported by the holder 11.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3415888

[Date of registration] 04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP407065642A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07065642 A

TITLE: MANUFACTURING METHOD AND DEVICE FOR
POLYCRYSTALLINE THIN FILM AND MANUFACTURE OF OXIDE
SUPERCONDUCTOR

PUBN-DATE: March 10, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

IIJIMA, YASUHIRO

TANABE, NOBUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJIKURA LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05210777

APPL-DATE: August 25, 1993

INT-CL (IPC): H01B012/06, C30B029/22

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a polycrystalline thin film with an excellent crystal orientation characteristic by depositing particles generated from a target while irradiating the target with ion beams with a specified incident angle and a specified distance in plural directions.

CONSTITUTION: A device for producing a polycrystalline thin film B made of the particles generated from a target by depositing the particles on a base material A is provided with a target 12 arranged in a

face-to-face relation
with a base material holder 11 supporting the material A, a
generator 14 for
giving energy to the target 12 for jetting the constituent
particles of the
target to the material A, and a plurality of ion guns 13A,
13B disposed at the
angle of 90 or 180 degrees around the normal of a film
formed face to irradiate
the material A with ion beams with the incident angle of 50
to 60 degrees from
the slant direction with respect to the normal of the film
formed face of the
material supported by the holder 11.

COPYRIGHT: (C)1995, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-65642

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 12/06	Z A A	7244-5G		
C 3 0 B 29/22	5 0 1 E	8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-210777

(22) 出願日 平成5年(1993)8月25日

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72) 発明者 飯島 康裕

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内

(72) 発明者 田辺 信夫

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内

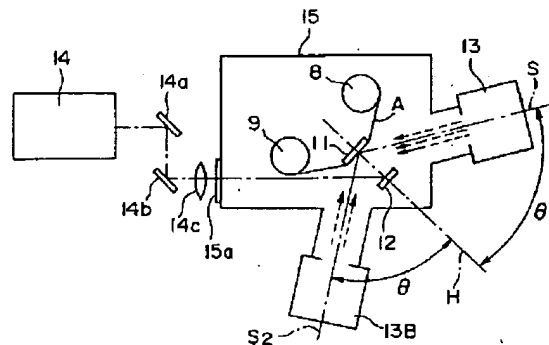
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武

(54) 【発明の名称】 多結晶薄膜の製造装置と製造方法および酸化物超電導体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、結晶配向性に優れた多結晶薄膜を提供することと、この結晶配向性に優れた多結晶薄膜を高速成膜すること、および、結晶配向性に優れた酸化物超電導層を備えた酸化物超電導体を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、ターゲットから発生させた粒子を基材A上に堆積させ、基材A上に前記粒子からなる多結晶薄膜Bを製造する装置において、前記基材Aを支持する基材ホルダ11と、この基材ホルダ11に対向配置されたターゲット12と、このターゲット12にエネルギーを付加してターゲットの構成粒子を前記基材に向けて噴出させる発生装置14と、前記基材ホルダ11に支持された基材の成膜面の法線に対して斜め方向から50〜60度の入射角度で基材Aにイオンビームを照射するとともに、前記成膜面の法線周りに90度または180度間隔で配置された複数のイオンガン13A、13Bを具備してなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ターゲットから発生させた粒子を基材上に堆積させ、基材上に前記粒子からなる多結晶薄膜を製造する装置において、前記基材を支持する基材ホルダと、この基材ホルダに対向配置されたターゲットと、このターゲットにエネルギーを付加してターゲットの構成粒子を前記基材に向けて噴出させる発生装置と、前記基材ホルダに支持された基材の成膜面の法線に対して斜め方向から50°～60°の入射角度で基材にイオンビームを照射するとともに、前記成膜面の法線周りに90度または180度間隔で配置された複数のイオンガンを具備してなることを特徴とする多結晶薄膜の製造装置。

【請求項2】 ターゲットから発生させた粒子を基材上に堆積させ、基材上に前記粒子からなる多結晶薄膜を製造する方法において、前記粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材成膜面の法線に対して斜め方向から50°～60°の範囲の入射角度で照射しながら前記粒子を基材上に堆積させるとともに、前記基材上に照射するイオンビームを前記法線を中心軸としてその周囲に90度または180度間隔で複数の方向から照射することを特徴とする多結晶薄膜の製造方法。

【請求項3】 ターゲットから発生させた粒子を基材上に堆積させ、基材上に前記粒子からなる多結晶薄膜を形成し、その上に酸化物超電導層を形成して酸化物超電導体を製造する方法において、前記粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材成膜面の法線に対して斜め方向から50°～60°の範囲の入射角度で照射しながら前記粒子を基材上に堆積させるとともに、前記基材上に照射するイオンビームを前記法線を中心軸としてその周囲に90度または180度間隔で複数の方向から照射する一方、形成された多結晶薄膜上に成膜法により酸化物超電導層を形成することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は結晶方位の整った多結晶薄膜を製造する装置と製造方法および結晶方位の整った酸化物超電導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、基板や金属テープなどの基材上に結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成する方法が種々試みられている。その1つの方法として、酸化物超電導体と結晶構造の類似したMgOあるいはSrTiO₃などの単結晶基材を用い、この単結晶基材上にスパッタリングなどの成膜法により酸化物超電導層を形成する方法がなされている。前記MgOやSrTiO₃の単結晶基材を用い、スパッタリングなどの成膜法を行えば、酸化物超電導層の結晶が単結晶基材の結晶を基に結晶成長するために、その結晶のa軸あるいはb軸配向性を良

好にすることが可能であり、これらの単結晶基材上に形成された酸化物超電導層は、数万～10万A/cm²程度の十分に高い臨界電流密度を発揮することが知られている。

【0003】ところで、酸化物超電導体を導電体として使用するためには、テープ状などの長尺の基材上に結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成する必要がある。ところが、金属テープなどの基材上に酸化物超電導層を直接形成すると、金属テープ自体が多結晶体であってその結晶構造も酸化物超電導体と大きく異なるために、結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成できない問題がある。そこで従来、金属テープなどの基材上に、スパッタ装置を用いてMgOやSrTiO₃などの多結晶薄膜からなる中間層を被覆し、この中間層上に酸化物超電導層を形成することが行なわれている。ところが、この種の中間層上にスパッタ装置により形成した酸化物超電導層は、単結晶基材上に形成された酸化物超電導層よりかなり低い臨界電流密度（例えば数1000～10000A/cm²程度）しか示さないという問題があった。これは、以下に説明する理由によるものと考えられる。

【0004】まず、図11に示すように金属テープなどの多結晶体からなる基材1上に、スパッタリングなどの成膜法により多結晶薄膜の中間層2を形成し、この中間層2上に酸化物超電導層3を形成して超電導体A'を製造した場合、中間層2と酸化物超電導層3はいずれも多結晶状態となり、酸化物超電導層3は多数の結晶粒4がそれぞれ無秩序に、また、中間層2は多数の結晶粒5がそれぞれ無秩序に結合された状態となっている。そして、酸化物超電導層3の結晶粒5の1つ1つを個々に見ると、各結晶粒5の結晶のc軸は基材表面に対してある程度垂直に配向しているものの、a軸とb軸は無秩序な方向を向いているものと考えられる。ところが、酸化物超電導体は、その結晶自体に電気的な異方性を有しており、特に結晶軸のa軸方向とb軸方向には電気を流し易いが、c軸方向には電気を流しにくいなどのように、結晶軸の特定の方向に応じて電気的な異方性を有している。

【0005】従って、前記のように酸化物超電導層の結晶粒毎にa軸とb軸の向きが無秩序になると、結晶配向性の乱れた結晶粒界において超電導状態の量子的結合性が失われる結果、超電導特性、特に臨界電流密度の低下を引き起こすものと思われる。また、前記酸化物超電導体がa軸およびb軸配向していない多結晶状態となるのは、その下に形成された中間層2がa軸およびb軸配向していない多結晶状態であるために、酸化物超電導層3の成膜時に、中間層2の結晶に整合するように酸化物超電導層3が成長するためであると思われる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明者らは、金属テープの基材上に結晶配向性の良好なイットリウム

安定化ジルコニア（以下、YSZと略称する）などの多結晶薄膜を形成し、この多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成することで、超電導特性の優れた酸化物超電導体を製造する試みを種々行っている。そして、このような試みの中から本発明者らは先に、特願平3-126836号、特願平3-126837号、特願平2-205551号、特願平4-13443号、特願平4-293464号、などにおいて、結晶配向性に優れた多結晶薄膜、およびそれを利用した酸化物超電導層の特許出願を行っている。

【0007】これらの特許出願に記載された技術によれば、基材上にスパッタリングあるいはレーザ蒸着などの成膜法でYSZの粒子を堆積させる際に、基材成膜面の法線に対して斜め方向から50〜60度の入射角度でイオンビームを照射すると、結晶配向性に優れた多結晶薄膜を形成することができるものであり、この多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成することで超電導特性の優れた酸化物超電導層が得られるものである。そして本発明者らは、前記基材上のYSZの多結晶薄膜の結晶配向性が整う要因として、特願平4-293464号明細書に記載したように、以下のことを推定している。

【0008】YSZの中間層2の結晶の単位格子は、図12に示すように立方晶であり、この結晶格子においては、基板法線方向が<100>軸であり、他の<010>軸と<001>軸は、いずれも、図12に示す方向となる。これらの方向に対し、基板法線に対して斜め方向から入射するイオンビームを考慮すると、図12の原点Oに対して単位格子の対角線方向、即ち、<111>軸に沿って入射する場合は、54.7度の入射角度となる。

【0009】ここで前記のように入射角度50〜60度の範囲で良好な結晶配向性を示すことは、イオンビームの入射角度θが前記54.7度と一致するかその前後になった場合、イオンチャンネルリングが最も効果的に起こり、基材A上に堆積している結晶において、基材Aの上で前記角度に一致する配置関係になった原子のみが選択的に残り易くなり、その他の乱れた原子配列のものはイオンビームのスパッタ効果によりスパッタされて除去される結果、配向性の良好な原子の集合した結晶のみが選択的に残って堆積してゆくものと推定している。

【0010】そして、このような背景から本発明者らは、レーザ蒸着法を実施して基材上に前記のイオンビーム照射を行いながらYSZ粒子の堆積を行うことにより、基材上にYSZの中間層を形成し、この中間層の結晶配向性を測定した。その結果を図13に示す。図13は、厚さ0.1mm、幅5.0mmの Hastelloy C-276 からなる金属テープの基材を真空チャンバの内部で1時間あたり20〜30cmの割合で移動させるとともに、真空チャンバ内に設けたYSZターゲットにKr-Fエキシマレーザを照射し、このYSZターゲットから

発生させた粒子を基材上に堆積させて中間層を形成するレーザ蒸着法を実施して得られた中間層の(111)極点図を示すものである。なお、このレーザ蒸着法を実施するにあたり、基材成膜面の法線に対する入射角度を55度に設定して基材の斜め方向からKr⁺+O₂混合イオンビームを照射し、粒子の堆積を行なっている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】図13に示す分析結果から、このYSZ中間層は、基材の成膜面に垂直に<100>配向し、イオンビームの入射方向にひとつの<111>軸が配向し、基材の成膜面に平行な面内で結晶軸が秩序をもっていることが判明した。また、この図13に示す結果から、イオンビームの入射方向に沿う<111>軸の配向性は優秀であるものの、イオンビームの入射方向に対して直角に向く方向の軸の配向性には多少の乱れを生じていることが判明した。

【0012】このような結晶配向性の乱れが生じる原因として本発明者らは、以下に説明することを想定している。まず、適当なアシストエネルギーの基では、YSZの結晶を基材上に堆積させる場合、自由エネルギーの面からみてYSZの結晶の<100>軸方向を基材成膜面の法線方向に向けて結晶成長することが最も安定性が高く確率が高くなると思われる。そして、それに加えて前記のようなイオンビームの斜め照射の効果によって図12に示す<111>軸を固定した場合、YSZの結晶が配向性を乱し得るのは、図12の<111>軸周りに回転して位置をずらそうとした場合であり、また、自由エネルギーによる<100>軸の固定が不十分な場合においても同様な結晶配向性の乱れを生じる可能性があり、これらの要因が個々に単独で、あるいは、相互に影響して図12に示すような若干の配向乱れを生じたものと思われる。以上のことから本発明者は、この分析結果を基に、前記中間層の結晶配向性を更に良好にすることを目的して本発明に到達した。

【0013】本発明は前記課題を解決するためになされたもので、基材の成膜面に対して直角向きに結晶軸のc軸を配向させることができると同時に、成膜面と平行な面に沿って結晶粒の結晶軸のa軸およびb軸をも揃えることができ、結晶配向性に優れた多結晶薄膜を製造できる装置と製造する方法を提供すること、および、この時の合成条件や構成物質に、幅のある選択肢を持たせること、および、結晶配向性に優れた酸化物超電導層を備えた酸化物超電導層を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、ターゲットから発生させた粒子を基材上に堆積させ、基材上に前記粒子からなる多結晶薄膜を製造する装置において、前記基材を支持する基材ホルダと、この基材ホルダに対向配置されたターゲットと、このターゲットにエネルギーを付加してターゲット

5

トの構成粒子を前記基材に向けて噴出させる発生装置と、前記基材ホルダに支持された基材の成膜面の法線に対して斜め方向から50°〜60度の入射角度で基材にイオンビームを照射するとともに、前記成膜面の法線周りに90度または180度間隔で配置された複数のイオンガンを具備してなるものである。

【0015】請求2記載の発明は前記課題を解決するために、ターゲットから発生させた粒子を基材上に堆積させ、基材上に前記粒子からなる多結晶薄膜を製造する装置において、前記基材を支持する基材ホルダと、この基材ホルダに対向配置されたターゲットと、このターゲットにエネルギーを付加してターゲットの構成粒子を前記基材に向けて噴出させる発生装置と、前記基材ホルダに支持された基材の成膜面の法線に対して斜め方向から50°〜60度の入射角度で基材にイオンビームを照射するとともに、前記成膜面の法線周りに90度または180度間隔で配置された複数のイオンガンを具備してなるものである。

【0016】請求項3記載の発明は前記課題を解決するために、ターゲットから発生させた粒子を基材上に堆積させ、基材上に前記粒子からなる多結晶薄膜を形成し、その上に酸化物超電導層を形成して酸化物超電導体を製造する方法において、前記粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材成膜面の法線に対して斜め方向から50°〜60度の範囲の入射角度で照射しながら前記粒子を基材上に堆積させるとともに、前記基材上に照射するイオンビームを前記法線を中心軸としてその周囲に90度または180度間隔で複数の方向から照射するものである。

【0017】請求項2記載の発明は前記課題を解決するために、ターゲットから発生させた粒子を基材上に堆積させ、基材上に前記粒子からなる多結晶薄膜を製造する方法において、前記粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材成膜面の法線に対して斜め方向から50°〜60度の範囲の入射角度で照射しながら前記粒子を基材上に堆積させるとともに、前記基材上に照射するイオンビームを前記法線を中心軸としてその周囲に90度または180度間隔で複数の方向から照射する一方、この多結晶薄膜上に成膜法により酸化物超電導層を形成するものである。

【0018】

【作用】基材上に堆積されるYSZなどの多結晶薄膜の立方晶の単位格子においては、基板法線方向が<100>軸であって単位格子の高さ方向を示し、他の<001>軸と<010>軸は、いずれも、<100>軸と直交する方向、例えば、単位格子の幅方向あるいは奥行き方向を示す。ここで、ある条件におけるYSZの多結晶薄膜においては、<100>軸を基材成膜面と直交させて原子の堆積がなされることが自由エネルギー的に安定な成長となる。更に、基板法線に対して斜め方向から入射

6

するイオンビームを考慮すると、前記単位格子の対角線方向、即ち、<111>軸に沿って入射する場合が54.7度の入射角度となる。

【0019】前記イオンビームの入射角度を50°〜60度の範囲とすることは、イオンビームの入射角度θが前記54.7度と一致するかその前後になった場合、イオンチャネリングが最も効果的に起こり、基材上に堆積している結晶において、基材の上で前記角度に一致する配置関係になった原子のみが選択的に残り易くなり、その他の乱れた原子配列のものはイオンビームのスパッタ効果によりスパッタされて除去される結果、配向性の良好な原子の集合した結晶のみが選択的に残って堆積してゆくものと推定される。また、チャネリングが起こらない場合においても、収束衝突やはじき出しエネルギーの異方性等により選択的スパッタ効果が起こることが考えられる。

【0020】しかし、この場合、1方向のイオンビームのみでは、1方向のイオンビーム周りに単位格子が回転して原子が堆積しようとするずれを生じる可能性があり、加えて、自由エネルギーに起因する安定性に抗して単位格子の方向をずらして原子が堆積しようとする可能性がある。そこで、複数のイオンビームを前記の入射角度で基材成膜面に照射するように、かつ、基材成膜面の法線まわりに90度おき、あるいは180度おきに照射するようにするならば、多結晶薄膜の単位格子の少なくとも2つの軸方向を固定できる。これにより、堆積中の結晶の単位格子が位置ずれを起こす確率は極めて少なくなり、結晶配向性が向上した多結晶薄膜が得られる。また、このとき、自由エネルギー的に(100)が基板法線方向に安定であることが必ずしも必ずしも必要でないことになる。というのは、<111>軸が2軸決まってしまうと、立方晶においては一意に成長が決まってしまうからである。

【0021】よって製造装置においては、基材成膜面に対してイオンビームを所定の入射角度であって、所定の複数の方向から放射できるようにイオンガンを設けることにより、配向性の良好な多結晶薄膜を製造できる。また、製造方法においては、基材成膜面に対して所定の入射角度で所定の複数の方向からイオンビームを照射することにより配向性の良好な多結晶薄膜を形成できる。更に、前記配向性に優れた多結晶薄膜上に酸化物超電導層を成膜するならば、配向性に優れた酸化物超電導層を有する酸化物超電導体を製造できる。

【0022】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例について説明する。図1は本発明の多結晶薄膜を基材上に形成した一実施例を示すものであり、図1においてAはテープ状の基材、Bは基材Aの上面に形成された多結晶薄膜を示している。前記基材Aは、この例ではテープ状のものをを用いているが、例えば、板材、線材、糸体などの種

々の形状のものをを用いることができ、基材Aは、銀、白金、ステンレス鋼、銅、ハステロイなどのニッケル合金などの各種金属材料、あるいは、各種ガラスあるいは各種セラミックスなどからなるものである。

【0023】前記多結晶薄膜Bは、立方晶系の結晶構造を有するYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）、MgOなどからなり、基材Aの上面全部を覆って設けられ、この多結晶薄膜Bは、図2に示すように、微細な結晶粒20が多数相互に結晶粒界Rを介して接合一体化されてなり、各結晶粒20の結晶軸のc軸は基材Bの上面（成膜面）に対して直角に向けられ、各結晶粒20の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしが互いに同一方向に向けられて面内配向されている。前記多結晶薄膜Bは、結晶質の立方晶のものであることが必要であり、六方晶や斜方晶のものは好ましくなく、立方晶のものであれば化合物でも良い。また、各結晶粒20のc軸が基材Aの（上面）成膜面に対して直角に配向されている。そして、各結晶粒20のa軸（あるいはb軸）どうしは、それらのなす角度（図2に示す粒界傾角K）を30度以内に於て接合一体化されている。

【0024】次に前記多結晶薄膜Bを製造する装置について説明する。図3は多結晶薄膜Bを形成するための装置の一例を示すもので、この例の装置は、レーザ蒸着装置にイオンビームアシスト用のイオンガン13A、13Bと、前記ターゲット12の側方に設けられてターゲット12の上面に向けてレーザビームを照射するためのレーザ発光装置（発生装置）14を主体として構成されている。

【0025】また、この例の装置の要部は、真空容器15に収納されていて、基材ホルダ11とターゲット12の周囲を真空雰囲気保持できるようになっているとともに、真空容器15の周壁にイオンガン13A、13Bが取り付けられている。更に、前記真空容器15には、図示略のガスボンベなどの雰囲気ガス供給源が接続されていて、真空容器15の内部を真空などの低圧状態で、かつ、アルゴンガスあるいはその他の不活性ガス雰囲気または酸素を含む不活性ガス雰囲気に調整することができるようになっている。なお、前記のレーザ発光装置14から出されたレーザビームは、第1反射鏡14aと第2反射鏡14bと集光レンズ14cと真空容器15の側壁に取り付けられた窓部15aとを介してターゲット12の上面に集光照射されるようになっている。

【0026】一方、基材2としてこの例では、長尺の金属テープ（ハステロイ製あるいはステンレス製などのテープ）状の基材Aを用いるので、真空容器15の内部に

金属テープの送出装置8と巻取装置9を設け、送出装置8から連続的に基材ホルダ11にテープ状の基材2を送り出し、続いて巻取装置9で巻き取ることでテープ状の基材A上に多結晶薄膜Bを連続成膜することができるように構成されている。前記基材ホルダ11は、内部に加熱ヒータを備え、基材ホルダ11に送出装置8から供給された基材Aを所用の温度に加熱できるようになっている。前記ターゲット12として具体的には、MgOあるいはY₂O₃で安定化したジルコニア（YSZ）、MgO、SrTiO₃などを用いるがこれに限るものではなく、形成しようとする多結晶薄膜に見合うターゲットを用いれば良い。

【0027】前記イオンガン13A、13Bは、容器の内部に、蒸発源を収納し、蒸発源の近傍に引き出し電極を備えて構成されている。そして、前記蒸発源から発生した原子または分子の一部をイオン化し、そのイオン化した粒子を引き出し電極で発生させた電界で制御してイオンビームとして照射する装置である。粒子をイオン化するには直流放電方式、高周波励起方式、フィラメント式、クラスタイオンビーム方式などの種々のものがある。フィラメント式はタングステン製のフィラメントに通電加熱して熱電子を発生させ、高真空中で蒸発粒子と衝突させてイオン化する方法である。また、クラスタイオンビーム方式は、原料を入れたるつぼの開口部に設けられたノズルから真空中に出てくる集合分子のクラスターを熱電子で衝撃してイオン化して放射するものである。本実施例においては、図4示す構成の内部構造のイオンガン13を用いる。このイオンガン13は、筒状の容器16の内部に、引出電極17とフィラメント18とArガスなどの導入管19とを備えて構成され、容器16の先端からイオンをビーム状に平行に照射できるものである。

【0028】前記イオンガン13A、13Bは、いずれも図3に示すようにそれらの中心軸S₁あるいはS₂を基材2の上面（成膜面）に対して入射角度θ（基材Aの垂線（法線）Hと中心線Sとのなす角度）でもって傾斜させて対向されている。これらの入射角度θは50～60度の範囲が好ましいが、55～60度の範囲が最も好ましい。従ってイオンガン13A、13Bは、いずれも、基材Aの成膜面の法線に対して入射角θでもってイオンビームを入射できるように配置され、かつ、イオンガン13A、13Bは、基材Aの成膜面の法線まわりに180度間隔で配置されている。なお、イオンガン13A、13Bによるイオンビームの入射角度は等しいことが好ましいが、多少異なっても良い。

【0029】前記イオンガン13A、13Bにより基材Aに照射するイオンビームは、He⁺、Ne⁺、Ar⁺、Xe⁺、Kr⁺などの希ガスのイオンビーム、あるいは、それらと酸素イオンの混合イオンビームなどを用いる。ただし、多結晶薄膜Bの結晶構造を整えるためには、あ

る程度の原子量が必要であり、あまりに軽量のイオンでは効果が薄くなることを考慮すると、 Ar^+ 、 Kr^+ などのイオンを用いることがより好ましい。前記レーザ発光装置14は、真空容器15の側壁に取り付けられた透明窓15aを介してレーザビームをターゲット12に集光照射し、ターゲット12の構成粒子をえぐり出して基材A側に噴出させることができるものである。レーザ発光装置14はターゲット12から粒子を出すことができるものであれば、YAGレーザ、 CO_2 レーザ、エキシマレーザなどのいずれのものを用いても良い。

【0030】次に前記構成の装置を用いて基材A上にYSZの多結晶薄膜Bを形成する場合について説明する。基材A上に多結晶薄膜Bを形成するには、YSZのターゲットを用い、基材Aを収納している真空容器15の内部を減圧雰囲気とするとともに、送出装置8から基材ホルダ11に基材Aを所定の速度で送り出し、更にイオンガン13A、13Bとレーザ発光装置14を動作させる。

【0031】レーザ発光装置14からターゲット12にレーザビームを照射すると、ターゲット12の構成粒子がえぐり出されて基材A側に飛来する。そして基材A上に、ターゲット12から発生させた粒子を堆積させると同時に、イオンガン13A、13Bから、例えば、 Kr^+ イオンと酸素イオンの混合イオンビームまたは Kr^+ イオンのイオンビームを照射する。このイオンビーム照射する際の入射角度 θ は、50～60度の範囲が最も好ましい。以上の処理を行なうことによって基材A上に結晶配向性の優れたYSZの多結晶薄膜Bを形成することができる。

【0032】ここで入射角 θ を30度とすると、多結晶薄膜のc軸は基材Aの成膜面に対して直角に配向するものの、面内配向性は不十分である。また、入射角 θ を90度とすると多結晶薄膜はc軸配向すらしなくなる。前記のような好ましい範囲の角度でイオンビーム照射するならば多結晶薄膜の結晶の(100)面が立つようになる。

【0033】前記多結晶薄膜Bの結晶配向性が整う要因として本発明は、先に図12を基に説明した通り、堆積中の原子に対するイオンチャネリング効果を生み出すために適切な角度の入射角度でイオンビーム照射を行なったためであると推定している。ここで本発明では、図3に示すように180度間隔で配置された2つのイオンガン13A、13Bからそれぞれ50～60度の範囲の入射角度 θ でイオンビームを照射するので、基材A上に堆積中の原子が構成する立方晶の結晶格子において、結晶格子の2つの<111>軸を固定することができる。即ち、図12に示す結晶格子において1つの<111>軸をイオンガン13Aで固定したとすると、この<111>軸に対して単位格子を180度回転した方向を向く図12のg方向の軸を固定することができる。従っ

て先に図12を基に説明したように、<111>軸周りに生じようとする結晶格子の方向ずれを抑制できる。このような理由から、結晶配向性に優れた多結晶薄膜Bを形成することができる。

【0034】前記のように形成された多結晶薄膜Bの上には、それぞれ目的に応じて種々の薄膜を積層することができる。例えば、配向性の優れた多結晶薄膜B上に酸化物超電導層を成膜法により形成するならば、酸化物超電導層をエピタキシャル成長させることができ、酸化物超電導層の結晶配向性も良好にできるので、超電導特性の優れた酸化物超電導体を得ることができる。また、配向性の優れた多結晶薄膜B上に磁性薄膜を形成するならば、磁気特性の優れた磁性薄膜を得ることができ、同じように多結晶薄膜B上に光学薄膜、配線用薄膜などを形成するならば、それらの目的に応じた高性能の薄膜を得ることができる。

【0035】ところで、前記の実施例においては、基材Aの両側に180度間隔でイオンガン13A、13Bを配置したが、イオンガンの配置個数はこれに限るものではなく、図5に示すようにイオンガン13A、13Bに加えて90度の角度でもってイオンガン13Cを配置することにより、全部合わせて3つのイオンガンを配置しても良く、更に図面では示されていないが、基材Aを中心として90度おきに4つのイオンガンを配置しても良い。

【0036】次に前記多結晶薄膜B上に酸化物超電導層を成膜して酸化物超電導体を製造する場合について説明する。図6は酸化物超電導層を成膜法により形成する装置の一例を示すもので、図6はレーザ蒸着装置を示している。この例のレーザ蒸着装置30は、処理容器31を有し、この処理容器31の内部の蒸着処理室32に基材Aとターゲット33を設置できるようになっている。即ち、蒸着処理室32の底部に基台34が設けられ、この基台34の上面に基材Aを水平状態で設置できるようになっているとともに、基台34の斜め上方に支持ホルダ36によって支持されたターゲット33が傾斜状態で設けられている。更に、基台34の両側には基材Aの送出装置8'と基材Aの巻取装置9'が設けられ、送出装置8'から基台34上に基材Aを送りだし、ついで巻取装置9'でその基材Aを巻き取ることができるようになっている。処理容器31は、排気孔37aを介して真空排気装置37に接続されてその内部を所定の圧力に減圧できるようになっている。

【0037】前記ターゲット33は、形成しようとする酸化物超電導層と同等または近似した組成、あるいは、成膜中に逃避しやすい成分を多く含有させた複合酸化物の焼結体あるいは酸化物超電導体などの板体からなっている。前記基台34は加熱ヒータを内蔵したもので、基材Aを所望の温度に加熱できるようになっている。一方、処理容器31の側方には、レーザ発光装置38と第

1反射鏡39と集光レンズ40と第2反射鏡41とが設けられ、レーザ発光装置38が発生させたレーザビームを処理容器31の側壁に取り付けられた透明窓42を介してターゲット33に集光照射できるようになっている。レーザ発光装置38はターゲット33から構成粒子を叩き出すことができるものであれば、YAGレーザ、CO₂レーザ、エキシマレーザなどのいずれのものを用いても良い。

【0038】次に前記多結晶薄膜Bの上に、酸化物超電導層Cを形成する場合について説明する。多結晶薄膜Bが形成された基材Aを図6に示すレーザ蒸着装置30の基台34上に送出装置8'から供給し、蒸着処理室32を真空ポンプで減圧する。ここで必要に応じて蒸着処理室32に酸素ガスを導入して蒸着処理室32を酸素雰囲気としても良い。また、送出装置8'から基材Aを基台34上に送り出すとともに基台34の加熱ヒータを動作させて基材Aを所望の温度に加熱する。

【0039】次にレーザ発光装置38から発生させたレーザビームを蒸着処理室32のターゲット33に集光照射する。これによってターゲット33の構成粒子がえぐり出されるか蒸発されてその粒子が多結晶薄膜B上に堆積する。ここで構成粒子の堆積の際に多結晶薄膜Bが予めc軸配向し、a軸とb軸でも配向しているので、多結晶薄膜B上に形成される酸化物超電導層Cの結晶のc軸とa軸とb軸が多結晶薄膜Bに整合するようにエピタキシャル成長して結晶化する。これによって結晶配向性の良好な酸化物超電導層Cが得られる。

【0040】この酸化物超電導層Cは、図7に示すように多結晶薄膜Bの上面に被覆されたものであり、その結晶粒23のc軸は多結晶薄膜Bの上面に対して直角に配向され、その結晶粒23のa軸とb軸は先に説明した多結晶薄膜Bと同様に基材上面と平行な面に沿って面内配向し、図8に示すように結晶粒23どうしが形成する粒界傾角K'は、多結晶薄膜Bの粒界傾角Kに近い値、例えば、30度以内にされている。前記の酸化物超電導層Cを構成する酸化物超電導体は、Y₁Ba₂Cu₃Ox、Y₂Ba₄Cu₈Ox、Y₃Ba₃Cu₆Oxなる組成、あるいは(Bi,Pb)₂Ca₂Sr₂Cu₃Ox、(Bi,Pb)₂Ca₂Sr₃Cu₄Oxなる組成、あるいは、Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃Ox、Tl₁Ba₂Ca₂Cu₃Ox、Tl₁Ba₂Ca₃Cu₄Oxなる組成などに代表される臨界温度の高い酸化物超電導体である。

【0041】前記多結晶薄膜B上に形成された酸化物超電導層Cは、多結晶状態となるが、この酸化物超電導層Cの結晶粒の1つ1つにおいては、図6に示すように基材Aの厚さ方向に電気を流しにくいc軸が配向し、基材Aの長手方向にa軸どうしあるいはb軸どうしが配向している。従って得られた酸化物超電導層は結晶粒界における量子的結合性に優れ、結晶粒界における超電導特性の劣化が少ないので、基材Aの面方向に電気を流し易

く、臨界電流密度の優れたものが得られる。

【0042】次に前記多結晶薄膜Bを製造する装置の他の例について説明する。図9は前記多結晶薄膜Bを製造する装置の他の例を示すものであり、この例の装置は、スパッタ装置にイオンビームアシスト用のイオンガンを2つ設けた構成となっている。本例の装置は、基材Aを水平に保持する基材ホルダ51と、この基材ホルダ51の斜め上方に所定間隔をもって対向配置された板状のターゲット52と、前記基材ホルダ51の斜め上方に所定間隔をもって対向され、かつ、ターゲット52と離間して配置されたイオンガン53A、53Bと、前記ターゲット52の下方においてターゲット52の下面に向けて配置されたスパッタビーム照射装置54を主体として構成されている。また、図中符号55は、ターゲット52を保持したターゲットホルダを示している。なお、前記のイオンガン53A、53Bは、いずれも基材ホルダ51上に供給される基材Aの成膜面の法線Hに対して50〜60度の入射角度でイオンビームを照射できるように配置され、イオンガン53A、53Bは、前記法線まわりに90度間隔で配置されている。

【0043】また、本実施例の装置は図示略の真空容器に収納されていて、基材Aの周囲を真空雰囲気保持できるようにになっている。更に前記真空容器には、ガスボンベなどの雰囲気ガス供給源が接続されていて、真空容器の内部を真空などの低圧状態で、かつ、アルゴンガスあるいはその他の不活性ガス雰囲気または酸素を含む不活性ガス雰囲気にするようにできている。

【0044】なお、基材Aは金属テープ状であるので、図9に示す基材ホルダ51の手前側と後方側に図面では略した送出装置と巻取装置が設けられ、送出装置から連続的に基材ホルダ51に基材Aを送り出し、続いて巻取装置で巻き取ることができるように構成されている。また、基材ホルダ51の底部には角度調整機構Dが付設されている。この角度調整機構Dは、基材ホルダ51の底部に接合された上部支持板55と、この上部支持板55にピン結合された下部支持板56と、この下部支持板56を支持する基台57を主体として構成されている。前記上部支持板55と下部支持板56とはピン結合部分を介して互いに回動自在に構成されており、基材ホルダ51の傾斜角度を調整できるようになっている。なお、本例では基材ホルダ51の角度を調整する角度調整機構Dを設けたが、角度調整機構Dをイオンガン53A、53Bに取り付けてこれらの傾斜角度を調整し、イオンビームの入射角度を調整するようにしても良い。また、角度調整機構は本実施例の構成に限るものではなく、種々の構成のものを採用することができるのは勿論である。

【0045】前記スパッタビーム照射装置(発生装置)54は、イオンガン53と同等の構成をなし、ターゲット52に対してイオンビームを照射してターゲット52の構成粒子を叩き出すことができるものである。なお、

本発明で用いる装置では、ターゲット53の構成粒子を叩き出すことができることが重要であるので、ターゲット52に高周波コイルなどで電圧を印可してターゲット52の構成粒子を叩き出し可能なように構成し、スパッタビーム照射装置54を省略しても良い。

【0046】この例の装置で基材A上に多結晶薄膜Bを形成するには、YSZなどのターゲットを用いるとともに、角度調整機構Dを調節してイオンガン53A、53Bから照射されるイオンビームを基材ホルダ51の成膜面の法線に対して50〜60度の範囲の角度で照射できるようにする。次に基材Aを収納している容器の内部を真空引きして減圧雰囲気とする。そして、基材Aを基台51側に送り出すとともにイオンガン13とスパッタビーム照射装置54を作動させる。

【0047】以上の処理によっても先に説明したレーザ蒸着法の場合と同様に配向性の良好な多結晶薄膜を製造できるようになる。ここで、先の例で示したようなレーザ蒸着法を適用するならば、スパッタリング法を応用した斜めイオンビーム照射方法に比較し、より早い成膜速度で多結晶薄膜を製造できる。具体的には、斜めイオンビーム照射するスパッタリング法において、0.002〜0.003 $\mu\text{m}/\text{分}$ 程度の成膜速度であるものを、レーザ蒸着法においては、斜めイオンビーム照射するレーザ蒸着法により、0.05〜0.07 $\mu\text{m}/\text{分}$ 程度の高速で成膜することができる。ただし、成膜速度を遅くしても良いのであれば、前記のレーザ蒸着法のかわりに、この例のようなスパッタリングを行い、スパッタリング時に斜めイオンビーム照射を行えば良い。

【0048】(製造例)図9に示す構成の装置を使用し、この装置を収納した容器内部を真空ポンプで真空引きして3.0 $\times 10^{-4}$ トールに減圧した。基材は、幅10mm、厚さ0.5mm、長さ10cmのハステロイC276テープを使用した。ターゲットはYSZ(安定化ジルコニア: Y₂O₃3モル%)製のものを用い、スパッタ電圧1000V、スパッタ電流100mA、2つのイオン源のビームの入射角度を0〜65度に設定し、イオン源のイオンビームエネルギーを200eVに設定して基材上にスパッタリングと同時にイオン照射を行なって厚さ0.3 μm の膜状のYSZ層を形成した。

【0049】図10に、前記の方法により得られた多結晶薄膜の結晶の(111)方向の分布における入射角度と半値全幅の関係を示す。なお、この半値全値は、得られた各試料について、極点図に描かれた図形における極点図中心からの広がり状態の角度、即ち、ピーク比半分に求めた。図10に示す結果から、イオンビームの入射角度が50〜60度の範囲で結晶配向性が良好になることが明らかになった。また、特に、イオンビームの入射角度を55〜60度にする事で、粒界傾角を25度程度の極小値にできることも明らかになった。

【0050】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、基材成膜面の法線に対して50〜60度の入射角度であって、法線まわりに90度または180度間隔でイオンビームを照射できるようにイオンガンを設けているので、ターゲットの粒子を基材上に堆積させる際に、立方晶の多結晶薄膜の結晶格子の<111>軸を少なくとも2つ以上固定しながら粒子の堆積を行なうことができる。よって基材上に結晶配向性の良好な多結晶薄膜を形成することができる。このように形成された多結晶薄膜の上には、それぞれ目的に応じて種々の薄膜を積層することができる。例えば、配向性の優れた多結晶薄膜上に酸化物超電導層を成膜法により形成するならば、酸化物超電導層をエピタキシャル成長させることができ、酸化物超電導層の結晶配向性も良好にできるので、超電導特性の優れた酸化物超電導体を得ることができる。また、配向性の優れた多結晶薄膜上に磁性薄膜を形成するならば、磁性特性の優れた磁性薄膜を得ることができ、同じように多結晶薄膜上に光学薄膜、配線用薄膜などを形成するならば、それらの目的に応じた高性能の薄膜を得ることができる。

【0051】また、結晶配向性に優れた多結晶薄膜上に成膜法で酸化物超電導層を形成する方法を実施するならば、酸化物超電導層の結晶構造も整えることができるので、超電導特性の優れた酸化物超電導体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明方法を実施して得られた多結晶薄膜の一例を示す断面図である。

【図2】図2は図1に示す多結晶薄膜の結晶粒の粒界傾角を示す説明図である。

【図3】図3は本発明方法を実施して多結晶薄膜を形成するために用いる装置の一例を示す構成図である。

【図4】図4は図3に示す装置に設けられるイオンガンの一例を示す構成図である。

【図5】図5は基材とイオンガンの配置関係の好ましい一例を示す平面図である。

【図6】図6は本発明方法を実施して多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成するために用いるレーザ蒸着装置の一例を示す構成図である。

【図7】図7は本発明方法を実施して得られた酸化物超電導層の一例を示す断面図である。

【図8】図8は図7に示す酸化物超電導層の結晶粒の粒界傾角を示す説明図である。

【図9】図9は本発明方法を実施する際に用いる装置の他の例を示す構成図である。

【図10】図10は本発明方法を実施して得られた多結晶薄膜のイオンビーム入射角度と半値全幅の関係を示す図である。

【図11】図11は基材上の多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成した従来の酸化物超電導層を示す構成図で

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] the oxide superconductivity in which the equipment and the manufacture method this invention manufactures the polycrystal thin film in which crystal orientation was ready, and crystal orientation were ready -- it is related with the manufacture method of a conductor

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the method of forming the good oxide superconductivity layer of a crystal stacking tendency on base materials, such as a substrate metallurgy group tape, is tried variously. As the one method, the method of forming an oxide superconductivity layer by the forming-membranes methods, such as sputtering, on this single crystal base material is made using single crystal base materials, such as MgO to which oxides superconductors and the crystal structure were similar, or SrTiO₃. If the forming-membranes methods, such as sputtering, are performed using Above MgO or the single crystal base material of SrTiO₃, in order that the crystal of an oxide superconductivity layer may carry out a crystal growth based on the crystal of a single crystal base material, it is possible to make good the a-axis or b-axis stacking tendency of the crystal, and it is known that the oxide superconductivity layer formed on these single crystal base materials will demonstrate tens of thousands - about two 100,000 A/cm critical current density high enough.

[0003] By the way, in order to use oxides superconductors as a conductor, it is necessary to form the good oxide superconductivity layer of a crystal stacking tendency on the base material of long pictures, such as the shape of a tape. However, when an oxide superconductivity layer is directly formed on base materials, such as a metal tape, the metal tape itself is the polycrystalline substance, and since the crystal structure also differs from oxides superconductors greatly, there is a problem which cannot form the good oxide superconductivity layer of a crystal stacking tendency. Then, covering the interlayer who uses a sputtering system and consists of polycrystal thin films, such as MgO and SrTiO₃, and forming an oxide superconductivity layer on this interlayer on base materials, such as a metal tape, conventionally, is performed. However, the oxide superconductivity layer formed by the sputtering system on this kind of interlayer had the problem that only critical current density (for example, about two several 1000 to 10000 A/cm) quite lower than the oxide superconductivity layer formed on the single crystal base material was shown. This is considered to be based on the reason for explaining below.

[0004] First, on the base material 1 which consists of the polycrystalline substance, such as a metal tape, as shown in drawing 11 The interlayer 2 of a polycrystal thin film is formed by the forming-membranes methods, such as sputtering. this interlayer 2 top -- the oxide superconductivity layer 3 -- forming -- superconductivity -- a conductor, when A' is manufactured An interlayer 2 and the oxide superconductivity layer 3 will all be in a polycrystal state, and, as for the oxide superconductivity layer 3, the interlayer 2 is [much crystal grain 4] respectively disorderly in the state where much crystal grain 5 was combined disorderly, respectively. And if each of the crystal grain 5 of the oxide superconductivity layer 3 is seen separately, although orientation of the c axis of the crystal of each

crystal grain 5 is carried out to the grade perpendicular to which the base-material front face is received, an a-axis and a b-axis will be considered to have turned to the disorderly direction. However, although oxides superconductors have the electric anisotropy into the crystal itself and tend [especially] to pass the electrical and electric equipment to a shaft orientations and b shaft orientations of a crystallographic axis, they have the electric anisotropy like being hard to pass the electrical and electric equipment according to the specific direction of a crystallographic axis in c shaft orientations.

[0005] Therefore, if the sense of an a-axis and a b-axis becomes disorderly for every crystal grain of an oxide superconductivity layer as mentioned above, as a result of [**** in the quantum unity of a superconductivity state] being divided, in the grain boundary to which the crystal stacking tendency was confused, it will be thought that the fall of a superconductivity property, especially critical current density is caused. Moreover, it is thought that the aforementioned oxides superconductors will be in an a-axis and the polycrystal state which has not carried out b-axis orientation for the oxide superconductivity layer 3 growing so that it may have consistency into an interlayer's 2 crystal at the time of membrane formation of the oxide superconductivity layer 3 since the interlayer 2 formed in the bottom of it is in an a-axis and the polycrystal state which has not carried out b-axis orientation.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] then, the oxide superconductivity which is this invention persons' forming polycrystal thin films, such as a good yttrium stabilized zirconia (it being hereafter called YSZ for short) of a crystal stacking tendency, on the base material of a metal tape, and forming an oxide superconductivity layer on this polycrystal thin film, and was excellent in the superconductivity property -- various attempts which manufacture a conductor are performed and the oxide superconductivity for which this invention persons used previously the polycrystal thin film which was excellent in the crystal stacking tendency in Japanese Patent Application No. No. 126836 [three to], Japanese Patent Application No. No. 126837 [three to], Japanese Patent Application No. No. 205551 [two to], Japanese Patent Application No. No. 13443 [four to], Japanese Patent Application No. No. 293464 [four to], etc., and it out of such an attempt -- patent application of a conductor is performed

[0007] In case the particle of YSZ is made to deposit by the forming-membranes methods, such as sputtering or laser vacuum evaporation, on a base material according to the technology indicated by such patent application If an ion beam is irradiated from across with the 50 - 60 degrees of incident angle to the normal of a base-material membrane formation side the oxide superconductivity which excelled [form / an oxide superconductivity layer / on this polycrystal thin film / can form the polycrystal thin film excellent in the crystal stacking tendency, and] in the superconductivity property -- a conductor is obtained And as a factor in which the crystal stacking tendency of the polycrystal thin film of YSZ on the aforementioned base material is ready, this invention persons presume the following things, as indicated on the Japanese-Patent-Application-No. No. 293464 [four to] specifications.

[0008] The unit lattice of the crystal of the interlayer 2 of YSZ is a cubic as shown in drawing 12, in this crystal lattice, the directions of a substrate normal are $\langle 100 \rangle$ shafts, and each of other $\langle 010 \rangle$ shafts and $\langle 001 \rangle$ shafts serves as a direction shown in drawing 12. If the ion beam which carries out incidence from across to a substrate normal is taken into consideration to these directions, when carrying out incidence along the direction of the diagonal line of a unit lattice, i.e., $\langle 111 \rangle$ shafts, to the zero O of drawing 12, it becomes the 54.7 degrees of incident angle.

[0009] That a good crystal stacking tendency is shown in the range of the 50 - 60 degrees of incident angle as mentioned above here In the crystal which ion channeling took place most effectively and has deposited on a base material A when the degree theta of incident angle of an ion beam comes before and after it in accordance with the 54.7 aforementioned degrees Only the atom which became the arrangement relation which is in agreement with the aforementioned angle on a base material A becomes easy to remain alternatively. The thing of the atomic arrangement to which others were confused presumes what only the crystal into which the good atoms of a stacking tendency gathered remains alternatively, and deposits, as a result of a spatter's being carried out by the spatter effect of an ion beam and being removed.

[0010] And this invention persons having enforced the laser vacuum deposition from such a

background, and performing the aforementioned ion beam irradiation on a base material, by depositing a YSZ particle, the interlayer of YSZ was formed on the base material and this interlayer's crystal stacking tendency was measured. The result is shown in drawing 13. While drawing 13 moves the base material of the metal tape which consists of Hastelloy C-276 with 0.1mm [in thickness], and a width of face of 5.0mm at a rate of 20-30cm per hour inside a vacuum chamber An Kr-F excimer laser is irradiated at the YSZ target prepared in the vacuum chamber, and an interlayer's pole figure (111) obtained by enforcing the laser vacuum deposition which is made to deposit the particle generated from this YSZ target on a base material, and forms an interlayer is shown. In addition, in enforcing this laser vacuum deposition, the degree of incident angle to the normal of a base-material membrane formation side is set as 55 degrees, a $Kr^{++}O_2$ mixture ion beam is irradiated [of a base material] from across, and the particle is deposited.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] From the analysis result shown in drawing 13, this YSZ interlayer made it perpendicular to the membrane formation side of a base material $\langle 100 \rangle$ orientation, one $\langle 111 \rangle$ shaft did orientation in the direction of incidence of an ion beam, and that the crystallographic axis has order in a field parallel to the membrane formation side of a base material made him clear. Moreover, from the result shown in this drawing 13, although the stacking tendency of the $\langle 111 \rangle$ shafts which meet in the direction of incidence of an ion beam was excellent, to the stacking tendency of the shaft of the direction turned to right-angled to the direction of incidence of an ion beam, having produced disorder of some made it clear.

[0012] This invention persons assume what is explained below as a cause which disorder of such a crystal stacking tendency produces. First, in the basis of suitable assistant energy, when making the crystal of YSZ deposit on a base material, seen from the field of free energy, most, stability is high and it is considered that probability becomes high that turn the $\langle 100 \rangle$ shaft orientations of the crystal of YSZ in the direction of a normal of a base-material membrane formation side, and they carry out a crystal growth. and when the $\langle 111 \rangle$ shafts which are shown in drawing 12 according to the effect of slanting irradiation of the above ion beams in addition to it are fixed, that the crystal which is YSZ can disturb a stacking tendency It is the case where it was going to rotate to the circumference of the $\langle 111 \rangle$ shafts of drawing 12, and is going to shift a position. Moreover, it is thought that disorder of the same crystal stacking tendency might be produced when fixation of the $\langle 100 \rangle$ shafts by free energy was inadequate, and some orientation disorder as these factors separately been independent, or influenced mutually and shown in drawing 12 was produced. this invention person did the purpose of making the aforementioned interlayer's crystal stacking tendency still better based on this analysis result from the above thing, and this invention was reached.

[0013] While it was made in order that this invention might solve the aforementioned technical problem, and orientation of the c axis of a crystallographic axis can be carried out to the right-angle sense to the membrane formation side of a base material The equipment which can manufacture the polycrystal thin film which could also arrange the a-axis and b-axis of a crystallographic axis of crystal grain along the field parallel to a membrane formation side, and was excellent in the crystal stacking tendency, and the method of manufacturing are offered, and the oxide superconductivity equipped with giving alternative with width of face to the synthetic conditions and constituent at this time, and the oxide superconductivity layer excellent in the crystal stacking tendency -- it aims at offering a conductor

[0014]

[Means for Solving the Problem] In the equipment which manufactures the polycrystal thin film which is made to deposit the particle generated from the target on a base material, and consists of the aforementioned particle on a base material in order that invention according to claim 1 may solve the aforementioned technical problem The base-material electrode holder which supports the aforementioned base material, and the target by which opposite arrangement was carried out at this base-material electrode holder, The generator which energy is added to this target, and the constituent particle of a target is turned [generator] to the aforementioned base material, and makes it blow off, While irradiating an ion beam from across with the 50 - 60 degrees of incident angle at a base material to the

normal of the membrane formation side of the base material supported by the aforementioned base-material electrode holder, it comes to provide two or more ion guns arranged at intervals of 90 degrees or 180 degrees at the circumference of the normal of the aforementioned membrane formation side.

[0015] In the equipment which manufactures the polycrystal thin film which is made to deposit the particle generated from the target on a base material, and consists of the aforementioned particle on a base material in order that invention of claim 2 publication may solve the aforementioned technical problem The base-material electrode holder which supports the aforementioned base material, and the target by which opposite arrangement was carried out at this base-material electrode holder, The generator which energy is added to this target, and the constituent particle of a target is turned [generator] to the aforementioned base material, and makes it blow off, While irradiating an ion beam from across with the 50 - 60 degrees of incident angle at a base material to the normal of the membrane formation side of the base material supported by the aforementioned base-material electrode holder, it comes to provide two or more ion guns arranged at intervals of 90 degrees or 180 degrees at the circumference of the normal of the aforementioned membrane formation side.

[0016] In order that invention according to claim 3 may solve the aforementioned technical problem, the particle generated from the target is made to deposit on a base material. In the method of manufacturing a conductor the polycrystal thin film which consists of the aforementioned particle on a base material -- forming -- a it top -- an oxide superconductivity layer -- forming -- oxide superconductivity -- While making the aforementioned particle deposit on a base material, irradiating the ion beam which the ion source generated from across to the normal of a base-material membrane formation side with the degree of incident angle of the range of 50 - 60 degrees in case the aforementioned particle is made to deposit on a base material The ion beam which irradiates on the aforementioned base material is irradiated from two or more directions at an interval 90 degrees or 180 degrees by making the aforementioned normal into a medial axis at the circumference.

[0017] In the method of manufacturing the polycrystal thin film which is made depositing the particle generated from the target on a base material, and consists of the aforementioned particle on a base material in order that invention according to claim 2 may solve the aforementioned technical problem While making the aforementioned particle deposit on a base material, irradiating the ion beam which the ion source generated from across to the normal of a base-material membrane formation side with the degree of incident angle of the range of 50 - 60 degrees in case the aforementioned particle is made to deposit on a base material While irradiating the ion beam which irradiates on the aforementioned base material from two or more directions at an interval 90 degrees or 180 degrees by making the aforementioned normal into a medial axis at the circumference, an oxide superconductivity layer is formed by the forming-membranes method on this polycrystal thin film.

[0018]

[Function] In the cubic unit lattice of polycrystal thin films, such as YSZ deposited on a base material, the directions of a substrate normal are $\langle 100 \rangle$ shafts, the height direction of a unit lattice is shown, and each of other $\langle 001 \rangle$ shafts and $\langle 010 \rangle$ shafts shows the direction which intersects perpendicularly with $\langle 100 \rangle$ shafts, for example, the cross direction of a unit lattice, and the depth direction. It becomes growth stable in free energy that make a base-material membrane formation side and $\langle 100 \rangle$ shafts cross at right angles, and atomic deposition is made in the polycrystal thin film of YSZ in some conditions here. Furthermore, if the ion beam which carries out incidence from across to a substrate normal is taken into consideration, the case where incidence is carried out along the direction of the diagonal line of the aforementioned unit lattice, i.e., $\langle 111 \rangle$ shafts, will serve as the degree of incident angle which is 54.7 degrees.

[0019] Making the degree of incident angle of the aforementioned ion beam into the range of 50 - 60 degrees In the crystal which ion channeling took place most effectively and has deposited on a base material when the degree theta of incident angle of an ion beam comes before and after it in accordance with the 54.7 aforementioned degrees Only the atom which became the arrangement relation which is in agreement with the aforementioned angle on a base material becomes easy to remain alternatively. The thing of the atomic arrangement to which others were confused is presumed to be what only the crystal

into which the good atoms of a stacking tendency gathered remains alternatively, and deposits, as a result of a spatter's being carried out by the spatter effect of an ion beam and being removed. Moreover, when a channeling does not happen, it is possible that the alternative spatter effect happens with a convergence collision, the anisotropy of ejection energy, etc.

[0020] However, in this case, only in the ion beam of one direction, the stability which may produce the gap which a unit lattice tends to rotate and an atom tends to deposit on the circumference of the ion beam of one direction, in addition originates in free energy may be resisted, the direction of a unit lattice may be shifted, and an atom may accumulate. Then, if it is made to irradiate the circumference of the normal of a base-material membrane formation side every [every 90 degrees and] 180 degrees so that two or more ion beams may be irradiated with the aforementioned degree of incident angle in a base-material membrane formation side, at least two shaft orientations of the unit lattice of a polycrystal thin film are fixable. Thereby, the probability that the unit lattice of the crystal under deposition will cause a position gap decreases extremely, and the polycrystal thin film whose crystal stacking tendency improved is obtained. Moreover, at this time, it will not necessarily be required for a free-energy target for (100) to be stable in the direction of a substrate normal. <111> shafts are because it is decided in a cubic at a meaning that growth will be biaxial *****

[0021] Therefore, in a manufacturing installation, the good polycrystal thin film of a stacking tendency can be manufactured by establishing an ion gun so that it may be the predetermined degree of incident angle and an ion beam can be emitted from two or more predetermined directions to a base-material membrane formation side. Moreover, in the manufacture method, the good polycrystal thin film of a stacking tendency can be formed by irradiating an ion beam from two or more predetermined directions with the predetermined degree of incident angle to a base-material membrane formation side.

furthermore, the oxide superconductivity which has the oxide superconductivity layer which forms oxidization ***** on the polycrystal thin film excellent in the aforementioned stacking tendency, and which was excellent in the stacking tendency when becoming -- a conductor can be manufactured [0022]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained with reference to a drawing. The polycrystal thin film by which A was formed in the tape-like base material and B was formed [in / drawing 1 / drawing 1 shows one example in which the polycrystal thin film of this invention was formed on the base material, and] in the upper surface of a base material A is shown. Although the aforementioned base material A uses the tape-like thing in this example, the thing of various configurations, such as a plate, a wire rod, and ****, can be used, and a base material A consists of various metallic materials, various glass, or various ceramics, such as nickel alloys, such as silver, platinum, stainless steel, copper, and a Hastelloy, etc., for example.

[0023] The aforementioned polycrystal thin film B consists of YSZ (yttrium stabilized zirconia), (MgO), etc. which have the crystal structure of cubic system, is wearing all the upper surfaces of a base material A, and is prepared. this polycrystal thin film B As shown in drawing 2, junction unification is carried out through the grain boundary R, and much detailed crystal grain 20 becomes mutually. The c axis of the crystallographic axis of each crystal grain 20 is turned right-angled to the upper surface (membrane formation side) of a base material B, the a-axes and b-axes of a crystallographic axis of each crystal grain 20 are mutually turned in the same direction, and orientation within a field of it is carried out. The aforementioned polycrystal thin film B may need to be the cubic thing of a crystalline substance, and preferably, as long as the thing of hexagonal or a prismatic crystal is a cubic thing, a compound is sufficient as it. Moreover, orientation of the c axis of each crystal grain 20 is carried out right-angled to the membrane formation (upper surface) side of a base material A. And the a-axes (or b-axis) of each crystal grain 20 make those angles (the grain-boundary inclination K shown in drawing 2) to make less than 30 degrees, and junction unification is carried out.

[0024] Next, the equipment which manufactures the aforementioned polycrystal thin film B is explained. Drawing 3 shows an example of the equipment for forming the polycrystal thin film B, and the equipment of this example has the composition of having prepared the ion gun for ion beam assistance in laser vacuum evaporation equipment. The base-material electrode holder 11 for this

equipment holding a base material A, and the target 12 of the tabular by which opposite arrangement was carried out with the predetermined interval at the slanting lower part of this base-material electrode holder 11, The ion guns 13A and 13B by which opposite arrangement was carried out so that the base-material electrode holder 11 might be inserted into the side of the aforementioned base-material electrode holder 11 with a predetermined interval, The laser luminescence equipment (generator) 14 for being prepared in the side of the aforementioned target 12 and irradiating a laser beam towards the upper surface of a target 12 is constituted as a subject.

[0025] Moreover, while the important section of the equipment of this example is contained by the vacuum housing 15 and being able to hold the circumference of the base-material electrode holder 11 and a target 12 in vacuum atmosphere, the ion guns 13A and 13B are attached in the peripheral wall of a vacuum housing 15. Furthermore, controlled-atmosphere sources of supply, such as a chemical cylinder of illustration abbreviation, are connected to the aforementioned vacuum housing 15, and it can adjust now to the inert gas atmosphere which is in low voltage states, such as a vacuum, about the interior of a vacuum housing 15, and contains the inert gas atmosphere or oxygen of argon gas or others. In addition, the convergent radiotherapy of the laser beam taken out from above laser luminescence equipment 14 is carried out to the upper surface of a target 12 through 1st reflecting mirror 14a, 2nd reflecting mirror 14b, condenser lens 14c, and window part 15a attached in the side attachment wall of a vacuum housing 15.

[0026] On the other hand, since the base material A of the shape of a long metal tape (tapes, such as a product made from a Hastelloy or a product made from stainless steel) is used in this example as a base material 2 Continuously from sending-out equipment 8, the sending-out equipment 8 and take-up motion 9 of a metal tape are formed in the interior of a vacuum housing 15, and the tape-like base material 2 is sent out to the base-material electrode holder 11, and the style is carried out so that continuation membrane formation of the polycrystal thin film B can be carried out on the tape-like base material A by rolling round with take-up motion 9 continuously. The aforementioned base-material electrode holder 11 equips the interior with a heating heater, and can heat now the base material A supplied to the base-material electrode holder 11 from sending-out equipment 8 to the temperature of business. What is necessary is not to restrict to this, although the zirconia (YSZ) specifically stabilized by MgO or Y₂O₃, MgO, (SrTiO₃) etc. are used as the aforementioned target 12, and just to use the target corresponding to the polycrystal thin film which it is going to form.

[0027] Inside the container, the aforementioned ion guns 13A and 13B contain an evaporation source, pull it out near the evaporation source, are equipped with an electrode and constituted. And it is equipment which it controls by the electric field which ionized a part of atom generated from the aforementioned evaporation source, or molecule, pulled out the ionized particle, and were generated in the electrode, and is irradiated as an ion beam. There are various things, such as a direct-current-discharge method, a RF excitation method, a filament formula, and a cluster ion beam method, in ionizing a particle. A filament formula is the method of carrying out energization heating at the filament made from a tungsten, making generate a thermoelectron, making collide with an evaporation particle in a high vacuum, and ionizing. Moreover, from the nozzle prepared in opening of the crucible to which the raw material was paid, by the thermoelectron, a cluster ion beam method carries out the shock of the cluster of the set molecule which comes out in a vacuum, ionizes it, and emits it. In this example, the ion gun 13 of the internal structure of composition of being shown drawing 4 is used. This ion gun 13 is constituted in preparation for the interior of the tubed container 16 in the drawer electrode 17, a filament 18, and the introductory pipes 19, such as Ar gas, and can irradiate ion in parallel with the shape of a beam from the nose of cam of a container 16.

[0028] As each is shown in drawing 3, the aforementioned ion guns 13A and 13B have those medial axis S1 or S2, made it incline to the upper surface (membrane formation side) of a base material 2 with the degree theta of incident angle (angle of the perpendicular (normal) H of a base material A, and a center line S to make), and have countered. Although these degrees theta of incident angle have the desirable range of 50 - 60 degrees, the range of 55 - 60 degrees is the most desirable. Therefore, the ion guns 13A and 13B are arranged so that it may have each with an incident angle theta to the normal of

the membrane formation side of a base material A and the incidence of the ion beam can be carried out, and the ion guns 13A and 13B are arranged at intervals of 180 degrees at the circumference of the normal of the membrane formation side of a base material A. In addition, although the degree of incident angle of the ion beam by the ion guns 13A and 13B has an equal desirable thing, you may differ somewhat.

[0029] The ion beam of rare gas, such as helium⁺, Ne⁺, Ar⁺, Xe⁺, and Kr⁺, or the mixed ion beam of they and oxygen ion is used for the ion beam which irradiates a base material A according to the aforementioned ion guns 13A and 13B. in order to prepare the crystal structure of the polycrystal thin film B, a certain amount of atomic weight is required, and when it takes into consideration that it is thin ineffective with too much lightweight ion, it is more desirable [it is **, and] to use ion, such as Ar⁺ and Kr⁺. The aforementioned laser luminescence equipment 14 carries out the convergent radiotherapy of the laser beam to a target 12 through transparent aperture 15a attached in the side attachment wall of a vacuum housing 15, begins to scoop out the constituent particle of a target 12, and can be made to blow off to a base-material A side. As long as laser luminescence equipment 14 can take out a particle from a target 12, it may use which things, such as an YAG laser, a CO₂ laser, and an excimer laser.

[0030] Next, the case where the polycrystal thin film B of YSZ is formed on a base material A using the equipment of the aforementioned composition is explained. In order to form the polycrystal thin film B on a base material A, while making into reduced pressure atmosphere the interior of the vacuum housing 15 which has contained the base material A using the target of YSZ, a base material A is sent out to the base-material electrode holder 11 at the rate of predetermined from sending-out equipment 8, and the ion guns 13A and 13B and laser luminescence equipment 14 are operated further.

[0031] If a laser beam is irradiated from laser luminescence equipment 14 at a target 12, the constituent particle of a target 12 will begin to be scooped out and it will fly to a base-material A side. And the mixed ion beam of Kr⁺ ion and oxygen ion or the ion beam of Kr⁺ ion is irradiated from the ion guns 13A and 13B, for example at the same time it makes the particle generated from the target 12 deposit on a base material A. The degree theta of incident angle at this time of carrying out ion beam irradiation has the most desirable range of 50 - 60 degrees. The polycrystal thin film B of YSZ which was excellent in the crystal stacking tendency can be formed on a base material A by performing the above processing.

[0032] If an incident angle theta is made into 30 degrees here, although orientation of the c axis of a polycrystal thin film will be carried out right-angled to the membrane formation side of a base material A, the stacking tendency within a field is inadequate. Moreover, if an incident angle theta is made into 90 degrees, a polycrystal thin film will not carry out even c axis orientation. If ion beam irradiation is carried out at an angle of the above desirable ranges, the field (100) of the crystal of a polycrystal thin film will come to stand.

[0033] It is presumed that this inventions are because ion beam irradiation was performed with the degree of incident angle of an angle suitable in order to produce the ion channeling effect over the atom under deposition as previously explained based on drawing 12 as a factor in which the crystal stacking tendency of the aforementioned polycrystal thin film B is ready. By this invention, since an ion beam is irradiated [from two ion guns 13A and 13B arranged at intervals of 180 degrees] with the degree theta of incident angle of the range of 50 - 60 degrees, respectively as shown in drawing 3, in the cubic crystal lattice which the atom under deposition on a base material A constitutes, two <111> shafts of a crystal lattice are fixable here. That is, supposing it fixes one <111> shaft by ion gun 13A in the crystal lattice shown in drawing 12, the shaft of the direction of g of drawing 12 which turns to the direction which rotated the unit lattice 180 degrees to this <111> shaft is fixable. Therefore, as previously explained based on drawing 12, the direction gap of a crystal lattice made into how to produce in the circumference of <111> shafts can be suppressed. Since it is such, the polycrystal thin film B excellent in the crystal stacking tendency can be formed.

[0034] On the polycrystal thin film B formed as mentioned above, the laminating of the various thin films can be carried out according to the purpose, respectively. For example, if an oxide superconductivity layer is formed by the forming-membranes method on the polycrystal thin film B which was excellent in the stacking tendency, since an oxide superconductivity layer can be grown

epitaxially and the crystal stacking tendency of an oxide superconductivity layer can also be made good, the oxides superconductors which were excellent in the superconductivity property can be obtained. Moreover, if the magnetic thin film which was excellent in magnetic properties if the magnetic thin film was formed on the polycrystal thin film B which was excellent in the stacking tendency can be obtained and an optical thin film, the thin film for wiring, etc. are similarly formed on the polycrystal thin film B, the highly efficient thin film according to those purposes can be obtained.

[0035] By the way, in the aforementioned example, although the ion guns 13A and 13B have been arranged at intervals of 180 degrees on both sides of a base material A By not restricting the arrangement number of an ion gun to this, having at the angle of 90 degrees in addition to the ion guns 13A and 13B, as shown in drawing 5, and arranging ion gun 13C Although three ion guns in all may all be arranged and it is not further shown by the drawing, you may arrange four ion guns every 90 degrees focusing on a base material A

[0036] next, the aforementioned polycrystal thin film B top -- an oxide superconductivity layer -- forming membranes -- oxide superconductivity -- the case where a conductor is manufactured is explained Drawing 6 shows an example of the equipment which forms an oxide superconductivity layer by the forming-membranes method, and drawing 6 shows laser vacuum evaporatono equipment. The laser vacuum evaporatono equipment 30 of this example has the processing container 31, and can install now a base material A and a target 33 in the vacuum evaporatono processing room 32 inside this processing container 31. That is, while a pedestal 34 is formed in the pars basilaris ossis occipitalis of the vacuum evaporatono processing room 32 and being able to install a base material A in the upper surface of this pedestal 34 in the level state, the target 33 supported by the support electrode holder 36 is formed in the slanting upper part of a pedestal 34 in the state of the inclination. Furthermore, sending-out equipment 8' of a base material A and take-up-motion 9' of a base material A can be prepared in the both sides of a pedestal 34, a base material A can be sent out on a pedestal 34 from sending-out equipment 8', and, subsequently the base material A can be rolled round now by take-up-motion 9'. It connects with evacuation equipment 37 through exhaust hole 37a, and the processing container 31 can decompress the interior now to a predetermined pressure.

[0037] The aforementioned target 33 consists of boards, such as a sintered compact of equivalent to the oxide superconductivity layer which it is going to form, or the multiple oxide which made much approximated composition or many components which are easy to flee during membrane formation contain, or oxides superconductors. The aforementioned pedestal 34 is what built in the heating heater, and can heat a base material A now to desired temperature. Laser luminescence equipment 38, the 1st reflecting mirror 39, a condenser lens 40, and the 2nd reflecting mirror 41 are formed in the side of the processing container 31, and it has come to be, able to carry out the convergent radiotherapy of the laser beam which laser luminescence equipment 38 generated to a target 33 on the other hand through the transparent aperture 42 in which it was attached by the side attachment wall of the processing container 31. As long as laser luminescence equipment 38 can begin to beat a constituent particle from a target 33, it may use which things, such as an YAG laser, a CO2 laser, and an excimer laser.

[0038] Next, the case where the oxide superconductivity layer C is formed on the aforementioned polycrystal thin film B is explained. It supplies from sending-out equipment 8' on the pedestal 34 of the laser vacuum evaporatono equipment 30 which shows the base material A in which the polycrystal thin film B was formed to drawing 6, and the vacuum evaporatono processing room 32 is decompressed with a vacuum pump. Oxygen gas is introduced into the vacuum evaporatono processing room 32 here if needed, and it is good also considering the vacuum evaporatono processing room 32 as an oxygen atmosphere. Moreover, while sending out a base material A on a pedestal 34 from sending-out equipment 8', the heating heater of a pedestal 34 is operated and a base material A is heated to desired temperature.

[0039] Next, the convergent radiotherapy of the laser beam which made it generate from laser luminescence equipment 38 is carried out to the target 33 of the vacuum evaporatono processing room 32. By this, whether the constituent particle of a target 33 begin to be scooped out evaporates, and the particle deposits on the polycrystal thin film B. Since the polycrystal thin film B carries out c axis

orientation beforehand and is carrying out orientation also of an a-axis and the b-axis in the case of deposition here of a constituent particle, it grows epitaxially and crystallizes so that the c axis, a-axis, and b-axis of the crystal of the oxide superconductivity layer C which are formed on the polycrystal thin film B may have consistency in the polycrystal thin film B. The good oxide superconductivity layer C of a crystal stacking tendency is obtained by this.

[0040] This oxide superconductivity layer C is covered by the upper surface of the polycrystal thin film B as shown in drawing 7. Orientation of the c axis of the crystal grain 23 is carried out right-angled to the upper surface of the polycrystal thin film B. Orientation within a field is carried out along a field parallel to the base-material upper surface like the polycrystal thin film B of the crystal grain 23 -- which explained the a-axis and the b-axis previously, and grain-boundary inclination K' which crystal grain 23 form as shown in drawing 8 is made into the less than value near the grain-boundary inclination K of the polycrystal thin film B, for example, 30 degrees. The oxides superconductors which constitute the aforementioned oxide superconductivity layer C Composition Y1Ba2Cu3Ox, Y2Ba4Cu8Ox, and Y3Ba3Cu6Ox -- Or (Bi, Pb) 2calcium2Sr2Cu3Ox, composition which becomes 4 Ox 3 Cu 2 Sr 2 (Bi, Pb) calcium, or Tl2Ba2calcium2Cu3Ox, Tl1Ba2calcium2Cu3Ox, and Tl1Ba2calcium3Cu4Ox -- they are oxides superconductors with the high critical temperature represented by composition etc.

[0041] Although the oxide superconductivity layer C formed on the aforementioned polycrystal thin film B will be in a polycrystal state, in each of the crystal grain of this oxide superconductivity layer C, as shown in drawing 6, the c axis which cannot pass the electrical and electric equipment easily in the thickness direction of a base material A carries out orientation of it, and a-axes or b-axes are carrying out orientation to the longitudinal direction of a base material A. Therefore, the obtained oxide superconductivity layer is excellent in the quantum unity in the grain boundary, since there is little degradation of the superconductivity property in the grain boundary, it is easy to pass the electrical and electric equipment in the direction of a field of a base material A, and what was excellent in critical current density is obtained.

[0042] Next, other examples of the equipment which manufactures the aforementioned polycrystal thin film B are explained. Drawing 9 shows other examples of the equipment which manufactures the aforementioned polycrystal thin film B, and the equipment of this example has the composition of having prepared two ion guns for ion beam assistance in the sputtering system. The target 52 of a tabular with which opposite arrangement of the equipment of this example was carried out with the predetermined interval in the slanting upper part of the base-material electrode holder 51 which holds a base material A horizontally, and this base-material electrode holder 51, The ion guns 53A and 53B which countered the slanting upper part of the aforementioned base-material electrode holder 51 with the predetermined interval, and estranged with the target 52, and have been arranged, The spatter beam irradiation equipment 54 arranged towards the undersurface of a target 52 in the lower part of the aforementioned target 52 is constituted as a subject. Moreover, the sign 55 in drawing shows the target electrode holder holding the target 52. In addition, the aforementioned ion guns 53A and 53B are arranged so that an ion beam can be irradiated with the 50 - 60 degrees of incident angle to the normal H of the membrane formation side of the base material A supplied by each on the base-material electrode holder 51, and they are arranged at intervals of 90 degrees on ion gun 53A and the 53rd at the circumference of the aforementioned normal.

[0043] Moreover, the equipment of this example is contained by the vacuum housing of illustration abbreviation, and can hold the circumference of a base material A now in vacuum atmosphere. Furthermore, controlled-atmosphere sources of supply, such as a chemical cylinder, are connected to the aforementioned vacuum housing, and it can be made the inert gas atmosphere which is in low voltage states, such as a vacuum, about the interior of a vacuum housing, and contains the inert gas atmosphere or oxygen of argon gas or others now.

[0044] In addition, since a base material A is a metal tape-like, the sending-out equipment and take-up motion which were abbreviated to the near side of the base-material electrode holder 51 shown in drawing 9 and the back side in the drawing are formed, and it is constituted continuously from sending-out equipment so that it can send out a base material A to the base-material electrode holder 51 and roll

round with take-up motion continuously. Moreover, the angle adjustment mechanism D is attached to the pars basilaris ossis occipitalis of the base-material electrode holder 51. This angle adjustment mechanism D is constituted considering the pedestal 57 which supports the up support plate 55 joined to the pars basilaris ossis occipitalis of the base-material electrode holder 51, the lower support plate 56 by which pin combination was carried out at this up support plate 55, and this lower support plate 56 as a subject. The aforementioned up support plate 55 and the lower support plate 56 are mutually constituted free [rotation] through a part for a pin bond part, and can adjust now the degree of tilt angle of the base-material electrode holder 51. In addition, although the angle adjustment mechanism D in which the angle of the base-material electrode holder 51 was adjusted was established in this example, the angle adjustment mechanism D is attached in the ion guns 53A and 53B, these degrees of tilt angle are adjusted, and you may make it adjust the degree of incident angle of an ion beam. Moreover, an angle adjustment mechanism cannot be restricted to the composition of this example, and, of course, the thing of various composition can be adopted.

[0045] The aforementioned spatter beam irradiation equipment (generator) 54 irradiates an ion beam in composition equivalent to the ion gun 53 to nothing and a target 52, and can begin to beat the constituent particle of a target 52. In addition, with the equipment used by this invention, since it is important that the constituent particle of a target 53 can be begun to beat, the seal of approval of the voltage is carried out to a target 52 by the high frequency coil etc., the constituent particle of a target 52 may be begun to beat, and it may constitute so that it may be possible, and the spatter beam irradiation equipment 54 may be omitted.

[0046] In order to form the polycrystal thin film B on a base material A with the equipment of this example, while using targets, such as YSZ, it enables it to irradiate the ion beam which the angle adjustment mechanism D is adjusted and is irradiated from the ion guns 53A and 53B at an angle of the range of 50 - 60 degrees to the normal of the membrane formation side of the base-material electrode holder 51. Next, vacuum length of the interior of the container which has contained the base material A is carried out, and it considers as reduced pressure atmosphere. And while sending out a base material A to a pedestal 51 side, the ion gun 13 and the spatter beam irradiation equipment 54 are operated.

[0047] The good polycrystal thin film of a stacking tendency can be manufactured now like the case of the laser vacuum deposition previously explained also by the above processing. Here, if a laser vacuum deposition as shown in the previous example is applied, as compared with the slanting ion beam irradiation method of having applied the sputtering method, a polycrystal thin film can be manufactured at a earlier membrane formation speed. Specifically in the sputtering method which carries out slanting ion beam irradiation, what is about 0.002-0.003micrometers [/minute] membrane formation speed can be formed at the high speed of about 0.05-0.07micrometers/minute in a laser vacuum deposition by the laser vacuum deposition which carries out slanting ion beam irradiation. However, what is necessary is to perform sputtering like this example and just to perform slanting ion beam irradiation instead of the aforementioned laser vacuum deposition, at the time of sputtering, if membrane formation speed may be made late.

[0048] (Example of manufacture) The equipment of composition of being shown in drawing 9 was used, vacuum length of the interior of a container which contained this equipment was carried out with the vacuum pump, and it decompressed to 3.0×10^{-4} to 4 torrs. The base material used Hastelloy C276 tape with 0.5mm [in width of face of 10mm, and thickness], and a length of 10cm. Using the thing made from YSZ (stabilized zirconia : Y 2O₃-mol %), the target set the degree of incident angle of the beam of spatter voltage 1000V, spatter current of 100mA, and the two ion sources as 0 - 65 degrees, set the ion beam energy of the ion source as 200eV, on the base material, performed ion irradiation simultaneously with sputtering, and formed the YSZ layer of the shape of a film with a thickness of 0.3 micrometers.

[0049] The relation between the degree of incident angle in the distribution of the direction (111) of the crystal of the polycrystal thin film obtained by the aforementioned method by drawing 10 and full width at half maximum is shown. In addition, these half-the-price all values were calculated about each obtained sample, the angle, i.e., the peak ratio half, of a breadth state from the pole-figure center in the

figure drawn on the pole figure. The bird clapper became [the crystal stacking tendency] clear good in the range whose degree of incident angle of the result shown in drawing 10 to an ion beam is 50 - 60 degrees. Moreover, it also became clear by making the degree of incident angle of an ion beam into 55 - 60 degrees especially that a grain-boundary inclination is made to the minimal value of about 25 degrees.

[0050]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, a particle can be deposited, fixing at least two or more $\langle 111 \rangle$ shafts of the crystal lattice of a cubic polycrystal thin film, in case the particle of a target is made to deposit on a base material, since the ion gun is established to the normal of a base-material membrane formation side so that it may be the 50 - 60 degrees of incident angle and an ion beam can be irradiated at intervals of 90 degrees or 180 degrees at the circumference of a normal. Therefore, the good polycrystal thin film of a crystal stacking tendency can be formed on a base material. Thus, on the formed polycrystal thin film, the laminating of the various thin films can be carried out according to the purpose, respectively. For example, if an oxide superconductivity layer is formed by the forming-membranes method on the polycrystal thin film which was excellent in the stacking tendency, since an oxide superconductivity layer can be grown epitaxially and the crystal stacking tendency of an oxide superconductivity layer can also be made good, the oxides superconductors which were excellent in the superconductivity property can be obtained. Moreover, if the magnetic thin film which was excellent in magnetic properties if the magnetic thin film was formed on the polycrystal thin film which was excellent in the stacking tendency can be obtained and an optical thin film, the thin film for wiring, etc. are similarly formed on a polycrystal thin film, the highly efficient thin film according to those purposes can be obtained.

[0051] moreover, the oxide superconductivity which enforces the method of forming an oxide superconductivity layer by the forming-membranes method on the polycrystal thin film excellent in the crystal stacking tendency and which was excellent in the superconductivity property since the crystal structure of an oxide superconductivity layer was also prepared when becoming -- a conductor can be obtained

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the equipment which manufactures the polycrystal thin film which is made to deposit the particle generated from the target on a base material, and consists of the aforementioned particle on a base material The base-material electrode holder which supports the aforementioned base material, and the target by which opposite arrangement was carried out at this base-material electrode holder, The generator which energy is added to this target, and the constituent particle of a target is turned [generator] to the aforementioned base material, and makes it blow off, While irradiating an ion beam from across with the 50 - 60 degrees of incident angle at a base material to the normal of the membrane formation side of the base material supported by the aforementioned base-material electrode holder The manufacturing installation of the polycrystal thin film which possesses two or more ion guns arranged at intervals of 90 degrees or 180 degrees at the circumference of the normal of the aforementioned membrane formation side, and is characterized by the bird clapper.

[Claim 2] In the method of manufacturing the polycrystal thin film which is made depositing the particle generated from the target on a base material, and consists of the aforementioned particle on a base material While making the aforementioned particle deposit on a base material, irradiating the ion beam which the ion source generated from across to the normal of a base-material membrane formation side with the degree of incident angle of the range of 50 - 60 degrees in case the aforementioned particle is made to deposit on a base material The manufacture method of the polycrystal thin film characterized by irradiating the ion beam which irradiates on the aforementioned base material from two or more directions at an interval 90 degrees or 180 degrees by making the aforementioned normal into a medial axis at the circumference.

[Claim 3] In the method of manufacturing a conductor the polycrystal thin film which is made to deposit the particle generated from the target on a base material, and consists of the aforementioned particle on a base material -- forming -- a it top -- an oxide superconductivity layer -- forming -- oxide superconductivity -- While making the aforementioned particle deposit on a base material, irradiating the ion beam which the ion source generated from across to the normal of a base-material membrane formation side with the degree of incident angle of the range of 50 - 60 degrees in case the aforementioned particle is made to deposit on a base material the oxide superconductivity characterized by forming an oxide superconductivity layer by the forming-membranes method on the formed polycrystal thin film while irradiating the ion beam which irradiates on the aforementioned base material from two or more directions at an interval 90 degrees or 180 degrees by making the aforementioned normal into a medial axis at the circumference -- the manufacture method of a conductor

[Translation done.]

15

ある。

【図12】図12は立方晶の結晶格子とイオンビームの入射方向を示す斜視図である。

【図13】図13は先に本発明者らが実験により製造した多結晶薄膜の(100)極点図である。

【符号の説明】

A…基材、

B…多結晶薄膜、

16

C…酸化物超電導層、K、K'…粒界傾角、 θ …入射角度、

H…法線、11、51…基材ホルダ、

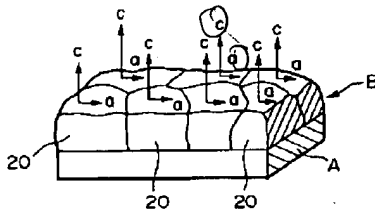
12、55…ターゲット、13A、13B、13C…イオンガン、

53A、53B…イオンガン、14…レーザ発光装置(発生装置)、

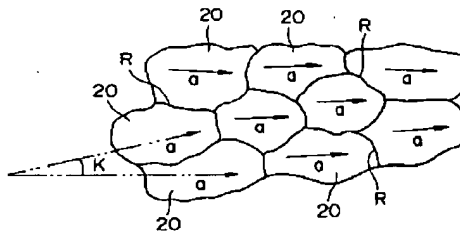
20…結晶粒、22…酸化物超電導体、

23…結晶粒、54…スパッタビーム照射装置(発生装置)、

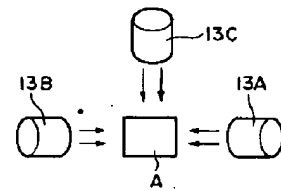
【図1】



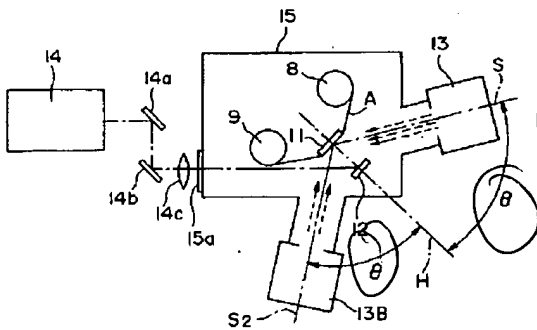
【図2】



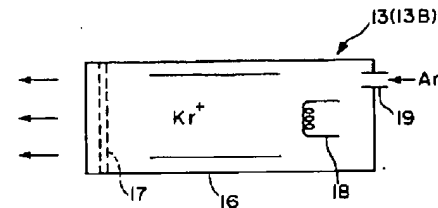
【図5】



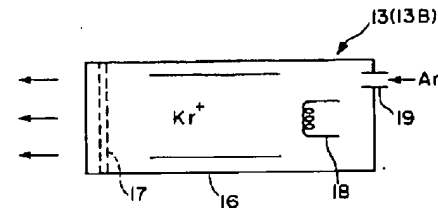
【図3】



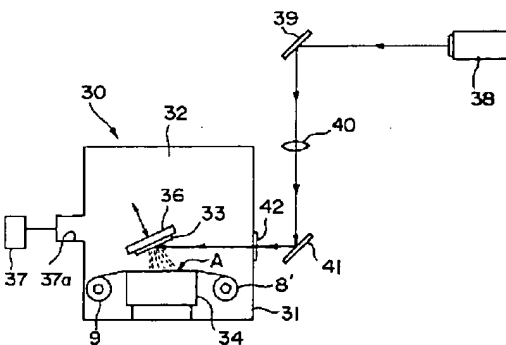
【図4】



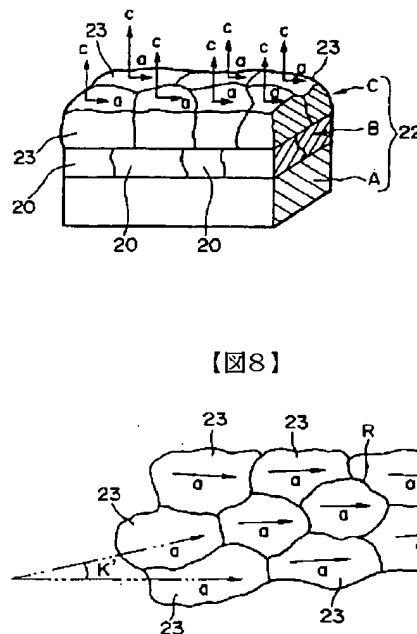
【図7】



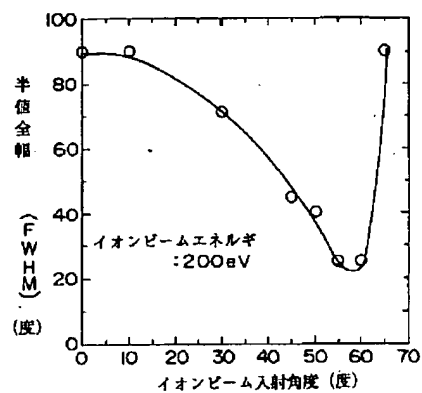
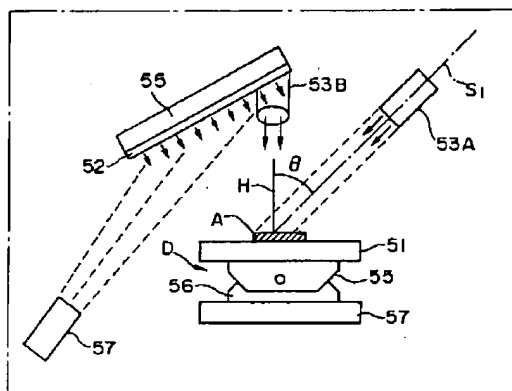
【図6】



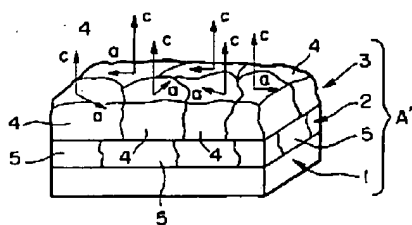
【図8】



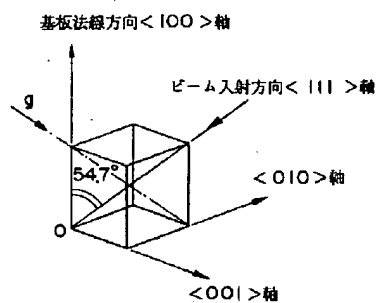
【図10】



【图 1-1】



【図12】



【図13】

